

高温HClガス及びHCl+O₂混合ガス中における鉄基及びニッケル基合金の耐食性に関する研究

著者	伊原 義尚
号	1859
発行年	1998
URL	http://hdl.handle.net/10097/10666

氏 名	い はら よし なお 伊 原 義 尚
授 与 学 位	博 士 (工学)
学位授与年月日	平成11年2月10日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	昭和45年3月 名古屋工業大学金属工学科卒業
学 位 論 文 題 目	高温 HCl ガス及び HCl+O ₂ 混合ガス中における鉄基及びニッケル基合金の耐食性に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 橋本 功二 東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 八田 有尹

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

一般に、金属のハロゲン化物は、融点及び沸点が低く、また、揮発し易いため、金属が、ハロゲン流体に曝されると、比較的低温においても著しく腐食される。さらに、ハロゲンガス流体に、酸化ポテンシャルの高い酸素が添加されると、その腐食反応は、純ハロゲンガス中における反応に加えて、高次のハロゲン化反応及び酸化反応、さらに、オキシハロゲン化反応が加わり、きわめて複雑である。新しい塩化ビニール・モノマー製造法であるオキシクロリネーション法は、設備がこのような厳しい腐食環境に曝されるため、プロセス技術の開発はもちろんのこと、適正材料選定及び装置設計もきわめて重要な課題であった。

本研究は、オキシクロリネーション法塩化ビニール・モノマー製造設備の高温 HCl ガス系腐食環境となる工程に耐える装置材料の選定を目的として行ったものである。本研究によって、二塩化エチレン熱分解工程においては高温 HCl ガスに耐える材料、また、オキシクロリネーション工程においては高温 HCl+O₂ 混合ガスに耐える材料を選定し、装置材料面からの同製造工程の改良と安定的操業を実現したものである。

第2章 実験方法

HCl ガス及び HCl+O₂ 混合ガス中での金属材料の高温腐食においては、酸化物の生成反応とともに、塩化物の生成・昇華反応も同時に進行し、その腐食挙動はきわめて複雑である。腐食生成物の昇華を伴う腐食反応を動力学的に解明するために石英マイクロバランスを使用した熱天秤法腐食試験、及び反応ガス流動下で生成する昇華物を凝縮・回収して昇華金属量の分析が可能な横型反応管による暴露腐食試験を行い、この複雑で解析が困難な腐食挙動の解明を行った。

第3章 高温 HCl ガス中における金属材料の腐食挙動

HCl ガス中における鉄、ニッケル及びクロムは、腐食生成物として、それぞれ FeCl_2 、 NiCl_2 及び CrCl_2 のように、いずれも二価の塩化物を生成する。単体金属の腐食反応は、放物線則に従う皮膜生成反応と直線則に従う皮膜昇華反応の動力学によって、単純かつ明確に説明された。生成皮膜の昇華速度によって腐食は三つの温度域に大別される。1) 低温域；昇華速度がきわめて小さく、放物線則に従う皮膜成長によって腐食速度が決まる。2) 中温度域；皮膜生成と昇華速度が等しくなる膜厚に成長するまでは皮膜生成速度によって腐食速度が主として決まり、その後は、皮膜昇華によって腐食が進行するため、直線則に従って腐食反応が進行する。3) 高温域；暴露の初期から、皮膜昇華によって腐食が進行するため、腐食反応は直線則に従う。放物線則から直線則に移行する温度は、鉄で 723K、ニッケルで 773K 及びクロムで 973K であった。この温度は、それぞれの二価塩化物の蒸気圧が約 0.1Pa に達する温度である。従って、HCl ガス中において、恒常的で安定に使用ができる限界温度を示す直線則への転移温度は、生成する二価塩化物の蒸気圧特性によって決定される。鉄は皮膜生成速度が3金属の中で最も大きく、直線則への転移温度は最も低い。ニッケルの皮膜生成速度は最も小さい。クロムの生成速度は鉄とニッケルの中間に位置するが、直線則への転移温度は 973K と非常に高温であり、クロムが HCl ガス中での最も優れた高温耐食金属である。

鉄にニッケルを添加すると、生成皮膜の昇華が見られない 673K までの低温域において、放物線則に従う皮膜生成速度を低減し、腐食速度を減少させる。しかし、昇華反応が明らかに進行する 773K を超える直線則腐食域では、鉄と 20%までニッケルを含有する Fe-Ni 合金の腐食速度の差は無くなる。鉄にクロムを添加すると、皮膜昇華が始まる 623~773K にかけて、生成する $\text{Fe}(\text{Cr})\text{Cl}_2$ 皮膜中で結晶格子歪が増加することにより、皮膜生成速度が増加する。673K を超えると FeCl_2 のみが選択的に昇華し、 CrCl_2 は 873K まで殆ど昇華しないため、暴露時間の経過とともに皮膜中の CrCl_2 が濃縮する。この結果、皮膜昇華速度が漸減し、腐食速度も漸減する。オーステナイト系ステンレス鋼の場合には、ニッケル成分は皮膜生成速度を減らし、クロム成分は皮膜昇華速度を低減するため、ニッケル及びクロムの複合添加量が多い程、HCl ガス中の高温耐食性が向上する。Fe-Cr-Ni 合金へのモリブデンの添加は、皮膜が昇華する温度域で、皮膜生成速度を著しく増加させるので好ましくない。ニッケル基合金は、基本的には、 NiCl_2 の生成反応と昇華反応によって、ニッケルと同一の機構で腐食が進行する。直線則に従って皮膜が昇華する温度域では、Ni-Cr 合金のみが皮膜昇華速度を低減する。

第4章 高温 HCl+O₂ 混合ガス中における金属材料の腐食挙動

HCl ガスに酸素が加わると、鉄には、オキシクロリネーション反応により水の生成を伴って FeCl_3 が生成・昇華するため、きわめて低い温度より加速度的に鉄の腐食は進行する。773K 以上では、高 O₂ 雰囲気で酸化物が生成するため、加速度的な腐食が抑制され、腐食性のピークは高 HCl 雰囲気側に移行する。しかし、生成酸化皮膜はオキシクロリネーション反応を完全に抑制するだけの保護性はないので、さらに温度が上昇すると、腐食速度はふたたび対数的に増加する。他方、酸素に HCl ガスが 2%以上加わっても、鉄はオキシクロリネーション反応によって、きわめて低温より激しく腐食される。ニッケルには、1%以上 HCl ガスを含有する HCl+O₂ 混合ガス中で、 NiCl_2 が優先的に生成する。このため、ニッケルには、酸化物生成による腐食抑制もオキシクロリネーション反応による加速度的な腐食も生じない。従って、ニッケルの混合ガス中における腐食機構は、基本的には純 HCl ガス中と同様で、 NiCl_2 の生成と昇華反応によって進行する。HCl+O₂ 混合ガス中においてクロムには、約 773K までは、保護性 Cr_2O_3 皮膜が生成するため、腐食の進行がきわめて効果的に抑制される。保護性 Cr_2O_3 皮膜が安定な温度を超えると、オキシクロリネーション反応により水の生成を伴って CrCl_3 の生成・昇華速度が増加し、温度上昇とともにクロムの腐食は著しく加速される。

鉄へのニッケルの単独添加では、HCl+O₂ 混合ガス中での鉄のオキシクロリネーション反応を抑制する効果がほとんど無く、合金は FeCl_3 の生成・昇華により激しく腐食される。13%以上クロムを含有する Fe-Cr 合金に

は、700K 以下の温度域で、クロムが高度に濃縮した保護性の酸化皮膜が生成して、Fe-Cr 合金の腐食の進行はきわめて効果的に抑制される。Fe-Cr 合金中のクロム濃度が高い程、また、混合ガス中の酸素濃度が高い程、保護性の酸化皮膜を保持する温度域は高温側に広がる。しかし、Fe-Cr 合金も、保護性皮膜の安定な温度を超えると、オキシクロリネーション反応によって、腐食が急激に加速される。オーステナイト系ステンレス鋼は、クロムを同濃度含有する Fe-Cr 合金とほぼ同様な腐食挙動を示す。クロムを同濃度含有する Fe-Cr 合金と比較して、ニッケルが NiCl_2 を優先的に生成するため、保護性皮膜の破壊による加速度的な腐食がおこる温度域でも、激しいオキシクロリネーション反応の進行が緩和される。合金へのクロム及びニッケルの複合添加量が多い程、また、混合ガス中の酸素濃度が高い程、保護性皮膜の保持温度域は拡大し、加速度的な腐食の緩和に効果的である。鉄またはモリブデンを含有するニッケル基合金は、 $\text{HCl}+\text{O}_2$ 混合ガス中でオキシクロリネーション反応により激しく腐食される合金添加の影響を受けず、ニッケルとほとんど同様の腐食挙動を示す。ニッケル基合金の中では Ni-Cr 系合金のみが、 $\text{HCl}+\text{O}_2$ 混合ガス中で保護性 Cr_2O_3 皮膜を形成して、耐食限界温度範囲が高温域まで拡大する。混合ガス中の酸素濃度が高い程、 Cr_2O_3 及び NiCl_2 の生成に起因する保護性皮膜の自己補修能力が向上し、高 Ni 高 Cr オーステナイト系ステンレス鋼に比較して、さらに、優れた高温耐食性を発揮する。

第5章 実プラントへの応用

高温 HCl ガス中における金属材料の腐食挙動に関して得られたデータを基礎に、最高 800K の HCl ガス中の HCl ガス中の高温ガス腐食に対する耐食性が要求される二塩化エチレン熱分解工程の材料選定を行った。HCl ガス中における 304 型ステンレス鋼は、723K までは放物線則に従う腐食温度域であるから、安定した耐食性が期待できる。723K を超えると、生成塩化物の昇華が著しくなり腐食速度が増加するが、少なくとも 800K までは、腐食初期の FeCl_2 及び NiCl_2 の選択的昇華により皮膜中の CrCl_2 が富化され、時間の経過とともに腐食速度は漸減する。従って、分解炉の管の材質として、304 型ステンレス鋼が、高温の HCl ガスに対して十分な耐食性能を有しているものと判断した。実プラントには、高温の HCl ガスに対する耐食性ととも、高温における耐圧及び耐熱性が要求される。従って、耐食性は 304 型鋼と同等と考えられ、かつ、高温における耐圧及び耐熱性に優れた Nb 添加安定化 347 型オーステナイト系ステンレス鋼を選定した。

次に、高温 $\text{HCl}+\text{O}_2$ 混合ガス中における金属材料の腐食挙動に関して得られたデータを基礎に、最高 630K の高温 $\text{HCl}+\text{O}_2$ 混合ガス腐食環境に曝されるオキシクロリネーション工程の材料選定を行った。オキシクロリネーション工程の腐食環境において、クロムを 13%以上含有するステンレス鋼は、少なくとも 700K まで、保護性酸化皮膜が安定で、優れた耐食性を発揮する。従って、溶接加工の容易性等をも考慮して、304 型オーステナイト系ステンレス鋼をオキシクロリネーション工程材料として選定した。また、オキシクロリネーション工程では、反応の結果、水も生成するので、酸露点腐食を防止するために、最低工程温度を 473K とした。

耐高温 HCl ガス材料として選定した 347 型ステンレス鋼の二塩化エチレン熱分解装置及び耐高温 $\text{HCl}+\text{O}_2$ 混合ガス材料として選定した 304 型ステンレス鋼のオキシクロリネーション工程装置は、高温ガス腐食に関する問題を生ずることなく、順調に稼働し、効率的かつ安定的操業を実現している。

第6章 総括

オキシクロリネーション法塩化ビニール・モノマー製造工程の材料選定を目的として、解析がきわめて難しい高温 HCl ガス及び $\text{HCl}+\text{O}_2$ 混合ガス中での金属材料の腐食挙動及び実用金属材料の使用限界条件を明らかにした。これより得られた基礎データは、オキシクロリネーション法塩化ビニール・モノマー製造工程の適正材料選定及び装置設計に応用され、装置材料面から同製造工程の改良と効率化に寄与し、実プラントの安定的操業を実現した。

論文審査結果の要旨

本研究は、応力腐食割れをおこしにくいことを始め、優れた耐食性を備えているが加工性に劣る二相ステンレス鋼の成形品製造に至る研究をまとめたものであって、全編7章よりなる。

第1章では、本研究の背景となる二相ステンレス鋼開発の経緯と成形品製造に関する従来の知見と問題点を明かにし、本研究の目的を述べている。

第2章では、Fe-Cr-Ni-Mo-Nからなるステンレス鋼について、合金組成と二相の相比、相比と耐食性、相比特にオーステナイト相の安定性と熱間加工性等の関係を明かにし、耐食性に優れ、成形が容易な代表的な組成は、Fe-25Cr-6.5Ni-3.2-3.5Mo-0.1Niであることを見いだしている。

第3章では、高速圧延の可能性を検討するため、加工時の割れ発生・伝播に対する抵抗に及ぼす合金添加元素およびひずみ速度の影響を検討し、超塑性材料としての可能性を見いだすと共に、フェライト相が多いほど割れ伝播に対する抵抗性が高く、また、フェライト相を固溶強化するクロムやモリブデンが多いほど良好な割れ伝播抵抗性を示すことを明らかにしている。また、この成果に基づき、最適組成としてFe-25Cr-6.5Ni-3.5Mo-0.1Nステンレス鋼を選定して熱間圧延し、健全なコイルを得ることに成功している。

第4章では、熱間圧延材、直接鍛造材、急冷凝固固化材などを用いて、非平衡組織と超塑性との関係および冷間加工の変形挙動への影響を調べ、いずれの変形の際にも、オーステナイト相の微細化がおり、超塑性が得られることを述べている。

第5章では、超塑性を利用して、成形品を製造するために、ガスブロー成形条件の多軸応力下における変形挙動、超塑性変形後の機械的性質と耐食性、超塑性変形挙動と σ 相との関係を調べ、超塑性変形後には、 σ 相の析出に起因して耐食性および機械的性質が劣化するが、これらは熱処理により回復することを述べている。

第6章では、本二相ステンレス鋼が耐食材料として、通常の冷間加工法では実現できない形状の製品の製造も可能である利点を用い、貯水槽、特殊な形状と美観を求められる航空機用流しなど種々の応用が広がり続けていることを述べている。

第7章では、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は、高耐食性を備えた二相ステンレス鋼の組成、履歴などの変形挙動および耐食性との関係を詳細に調べ、超塑性成形品の製造を実現したものであって、材料物性学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。